



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 379 915
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 90100701.3

⑮ Int. Cl. 5: C07C 255/54, C07C 255/59,
C07C 253/00, A01N 37/34,
A01N 37/38

⑭ Anmeldetag: 13.01.90

⑯ Priorität: 26.01.89 DE 3902288

D-5657 Haan 1(DE)

Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.

Grünstrasse 9a

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.

Im Waldwinkel 110

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.

August-Kierspel-Strasse 145

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Strang, Harry, Dr.

Heiderweg 53

D-4000 Düsseldorf 31(DE)

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:

01.08.90 Patentblatt 90/31

⑲ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

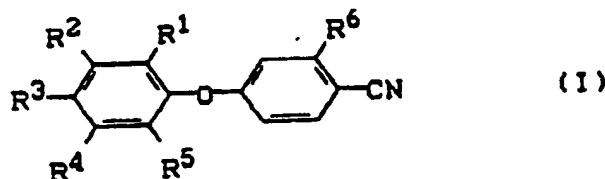
⑳ Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

㉑ Erfinder: Busse, Ulrich, Dr.
Am Bandenfeld 106

㉒ Substituierte Phenoxybenzonitril-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als
Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

㉓ Die Erfindung betrifft neue substituierte Phenoxybenzonitril-Derivate der Formel (I).



in welcher

R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder Trifluormethyl steht,

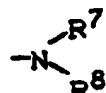
R² für Wasserstoff oder Halogen steht,

R³ für Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylsulfonyl steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht,

R⁵ für Wasserstoff oder Halogen steht und

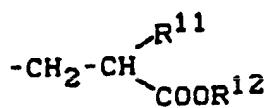
R⁶ für die Gruppierungen



EP 0 379 915 A1

EP 0 379 915 A1

oder



steht,
mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

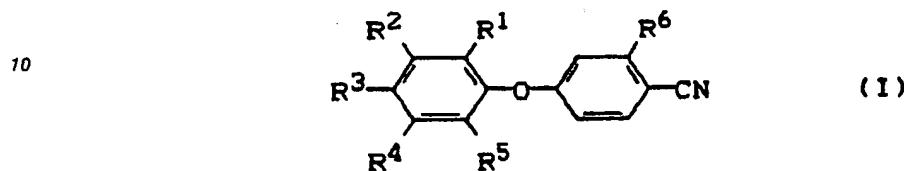
Substituierte Phenoxybenzonitril-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als
Herbizide und Pflanzenwuchsregulator n

Die Erfindung betrifft neue substituierte Phenoxybenzonitril-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Phenoxybenzoësäure-Derivate, wie z. B. 3-(2,4-Dichlor-phenoxy)-6-nitrobenzoësäure-methylester (Bifenox) herbizid wirksam sind (vgl. US-P 3 652 645 und US-P 3 776 715).

5 Die Wirkung dieser bekannten Verbindungen ist jedoch nicht immer zufriedenstellend.

Es wurden nun neue substituierte Phenoxybenzonitril-Derivate der allgemeinen Formel (I)



15

in welcher

R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder Trifluormethyl steht,

R² für Wasserstoff oder Halogen steht,

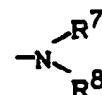
R³ für Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylsulfonyl steht,

20 R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht,

R⁵ für Wasserstoff oder Halogen steht und

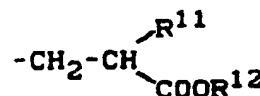
R⁶ für die Gruppierungen

25



30 oder

35



steht, worin

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkoxycarbonylethyl, die Gruppierung -CO-R⁹ oder die Gruppierung -SO₂-R¹⁰ stehen, wobei

40 R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Furyl, Thienyl, Alkoxy, Phenoxy, Alkylthio, Phenylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Cycloalkylamino oder Phenylamino steht und

R¹⁰ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Phenyl, Naphthyl, Pyridyl oder Thienyl steht,

45 R¹¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und

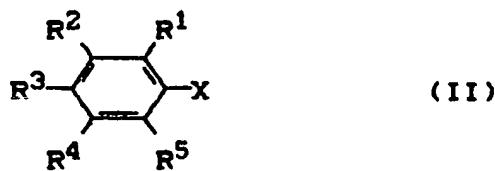
R¹² für Alkyl steht,

gefunden.

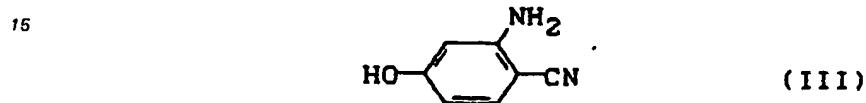
Weiter wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Phenoxybenzonitril-Derivate der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man

50 (a) für den Fall, daß in Form I (I) R⁶ für Amino steht und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Halogen-benzol-Derivate der allgemeinen Formel (II)



in welcher
 10 R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 X für Halogen steht,
 mit 2-Amino-4-hydroxy-benzonitril der Formel (III)



20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzessors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder wenn man
 (b) für den Fall, daß in Formel (I) R⁶ für die Gruppierung



30 steht, worin R⁷ und/oder R⁸ für die Gruppierung -CO-R⁹ oder die Gruppierung -SO₂-R¹⁰ stehen, und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁹ und R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung haben,
 Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher R⁶ für Amino steht und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)
 X¹-CO-R⁹ (IV)
 35 in welcher
 R⁹ die oben angegebene Bedeutung hat und
 X¹ für Halogen steht,
 oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V)
 X²-SO₂-R¹⁰ (V)
 40 in welcher
 R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung hat und
 X² für Halogen steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzessors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder wenn man
 45 (c) für den Fall, daß in Formel (I) R⁶ für die Gruppierung

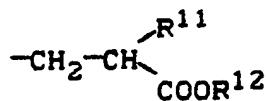


steht, worin R⁷ und/oder R⁸ für Alkoxy carbonyl ethyl stehen, und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 55 Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher R⁶ für Amino steht und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 mit Acrylsäureestern der Formel (VI)
 CH₂ = CH-COOR¹² (VI)

in welcher

R¹² für Alkyl steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder wenn man

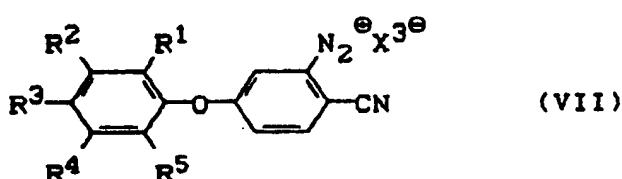
5 (d) für den Fall, daß in Formel (I) R⁶ für die Gruppierung



steht, worin R¹¹ für Halogen steht und R¹² für Alkyl steht sowie R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher R⁶ für Amino steht und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Natriumnitrit oder Kaliumnitrit und mit einem Hydrogenhalogenid (HX³) in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels umsetzt und die hierbei gebildeten Diazoiumsalze der allgemeinen Formel (VII)

20

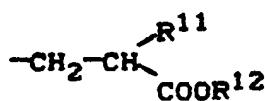


in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

30 X³ für Halogen steht,
mit Acrylsäureestern der Formel (VI)
CH₂ = CH-COOR¹² (VI)
in welcher
R¹² für Alkyl steht,
35 in Gegenwart von Hydrogenhalogeniden (HX³), gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und dem gegebenenfalls bei der Erzeugung der Verbindungen der Formel (VII) verwendeten organischen Lösungsmittel umsetzt, oder wenn man
(e) für den Fall, daß in Formel (I) R⁶ für die Gruppierung

40

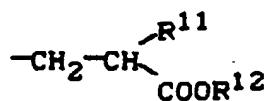


45

steht, worin R¹¹ für Wasserstoff steht und R¹² für Alkyl steht sowie R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher
R⁶ für die Gruppierung

50



55

steht, worin R¹¹ für Halogen steht und R¹² für Alkyl steht sowie R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem Dehalogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten Phenoxybenzonitril-Derivate der Formel (I) hervorragende herbizide bzw. pflanzenwuchsregulierende Eigenschaften aufweisen.

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen substituierten Phenoxybenzonitril-Derivate der Formel (I) gegen Unkräuter wesentlich stärker wirksam als 3-(2,4-Dichlor-phenoxy)-6-nitro-benzoe-säure-methylester, welches ein strukturell ähnlicher vorbekannter Wirkstoff gleicher Wirkungsrichtung ist.

Die Erfindung betrifft vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder Trifluormethyl steht,

R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

R³ für Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylsulfonyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

R⁵ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht und

R⁶ für die Gruppierungen

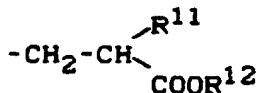
15



20

oder

25



30

steht, worin

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl-ethyl, die Gruppierung -CO-R⁹ oder die Gruppierung -SO₂-R¹⁰ stehen, wobei

R⁹ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, für C₂-C₄-Alkinyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für Naphthyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyl, Furyl oder Thienyl, für C₁-C₆-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Phenylthio, C₁-C₆-Alkyl-amino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, C₃C₆-Cycloalkylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenylamino steht und

R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₂)-alkylaminosulfonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Chlor und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Naphthyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

R¹¹ für Wasserstoff, Chlor oder Brom steht und

R¹² für C₁-C₆-Alkyl steht.

50

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor, insbesondere für Chlor steht,

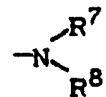
R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor, insbesondere für Wasserstoff steht,

R³ für Trifluormethyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor, insbesondere für Wasserstoff steht,

R⁵ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor oder Chlor steht und

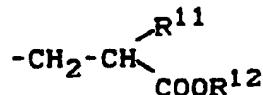
R⁶ für die Gruppierungen



5

oder

10

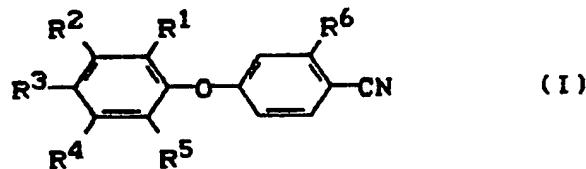


15 steht, worin

R⁷ für Wasserstoff oder Acetyl steht undR⁸ für Wasserstoff, Methoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylethyl, die Gruppierung -CO-R⁹ oder die Gruppierung -SO₂-R¹⁰ steht, wobei20 R⁹ für gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für Cyclopropyl, für Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy und/oder Ethoxy substituiertes Phenyl, für C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Ethoxy substituiertes Phenylamino steht und25 R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethoxy, Dimethylaminosulfonyl und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl steht,R¹¹ für Wasserstoff, Chlor oder Brom steht undR¹² für C₁-C₄-Alkyl steht.

30 Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

35



40

45

50

55

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
5	H	H	CF ₃	H	H	NH ₂
10	H	H	CF ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
15	Cl	H	CF ₃	H	H	NH ₂
20	Cl	H	CF ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
25	Cl	H	CF ₃	H	Cl	NH ₂
30	Cl	H	CF ₃	H	Cl	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
35	Cl	H	CF ₃	Cl	Cl	NH ₂
40	Cl	H	CF ₃	Cl	Cl	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
45	Cl	H	CF ₃	F	Cl	NH ₂
50	Cl	H	CF ₃	F	Cl	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃

Tabelle 1 - Fortsetzung

5	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	C1	H	CF ₃	H	F	NH ₂
10	C1	H	CF ₃	H	F	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
	F	H	CF ₃	H	F	NH ₂
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COCH ₃
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COC ₂ H ₅
15	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COC ₃ H ₇
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COCH(CH ₃) ₂
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COC ₄ H ₉
20	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COCH ₂ CH(CH ₃) ₂
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COC(CH ₃) ₃
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
25	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅
	C1	H	CF ₃	H	C1	-N(COCH ₃) ₂
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-SO ₂ CH ₃
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-SO ₂ C ₂ H ₅
30	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-SO ₂ CH ₂ C1
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-SO ₂ CF ₃
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COOCH ₃
35	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COOC ₂ H ₅
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CONHCH ₃
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CONHC ₄ H ₉
40	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO-N(CH ₃) ₂
	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COCH ₂ C1

45

50

55

Tabelle 1 - Fortsetzung

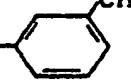
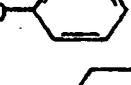
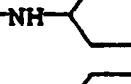
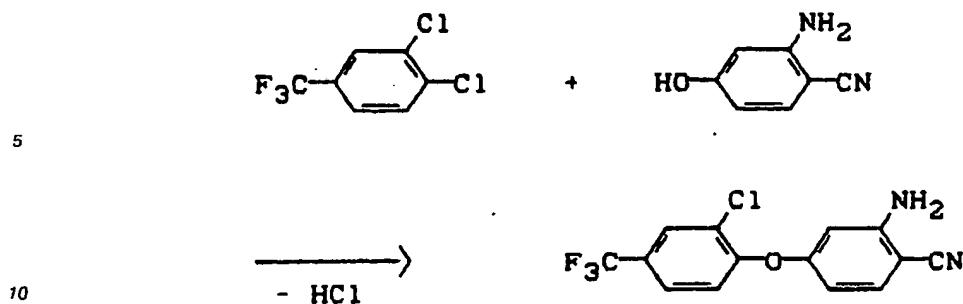
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
5	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COCHCl ₂
10	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COCH ₂ OCH ₃
15	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO- 
20	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO- 
25	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO- 
30	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO- 
35	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO- 
40	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-COO- 
45	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO-NH- 
50	<i>no carbamoyl group</i>					

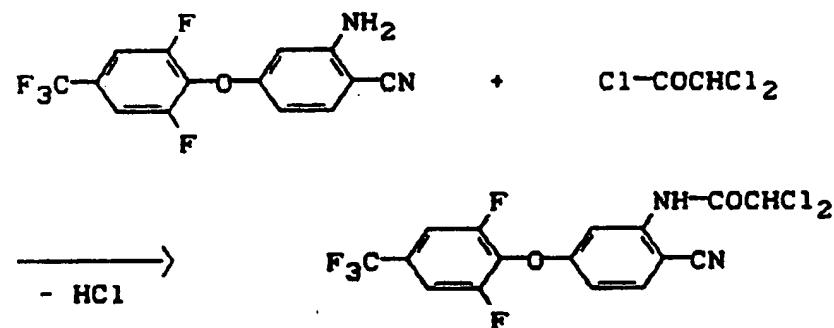
Tabelle 1 - Fortsetzung

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
5						
10	C1	H	CF ₃	H	C1	—NH—SO ₂ — 
15	C1	H	CF ₃	H	C1	—NH—SO ₂ — 
20	C1	H	CF ₃	H	C1	—CH ₂ CH ₂ COO ₂ H ₅
25	C1	H	CF ₃	H	C1	—CH ₂ CH(COOC ₂ H ₅) ₂
30	C1	H	CF ₃	H	F	—NH—COCH ₃
35	C1	H	CF ₃	H	F	—NH—COC ₄ H ₉
40	C1	H	CF ₃	H	F	—NH—CO—CH ₂ CH(CH ₃) ₂
45	C1	H	CF ₃	H	F	—NHCH ₂ CH ₂ COOCH ₃
	C1	H	CF ₃	H	F	—NHCH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅
	C1	H	CF ₃	H	F	—NH—SO ₂ CH ₃
	C1	H	CF ₃	H	F	—NH—COCHCl ₂
	C1	H	CF ₃	H	F	—CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅
	C1	H	CF ₃	H	F	—CH ₂ CH(COOC ₂ H ₅) ₂
	C1	H	CF ₃	H	F	—CH ₂ CH(COOC ₂ H ₅) ₂
	C1	H	CF ₃	H	F	—CH ₂ CH(COOC ₂ H ₅) ₂
	C1	H	CF ₃	H	F	—CH ₂ CH(COOC ₂ H ₅) ₂
	C1	H	CF ₃	H	F	—CH ₂ CH(COOC ₂ H ₅) ₂

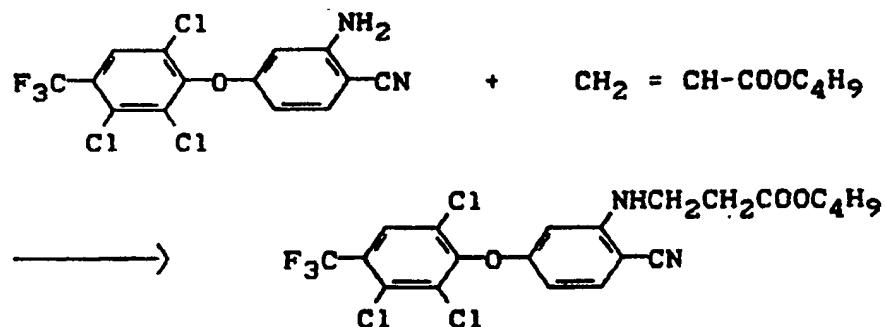
Wenn man für das erfindungsgemäße Verfahren (a) beispielsweise 3,4-Dichlor-benzotrifluorid und 2-Amino-4-hydroxy-benzonitril als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man für das erfindungsgemäße Verfahren (b) beispielsweise 2-Amino-4-(2,6-difluor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril und Dichloracetylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



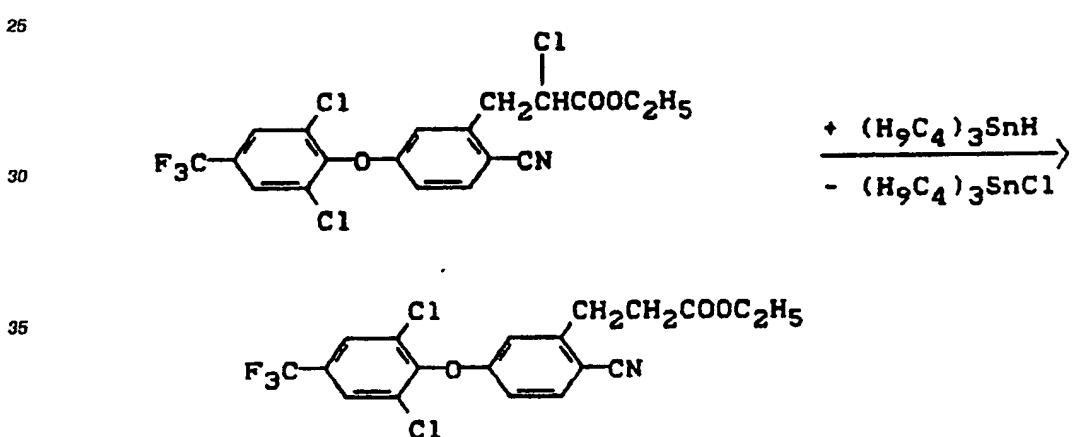
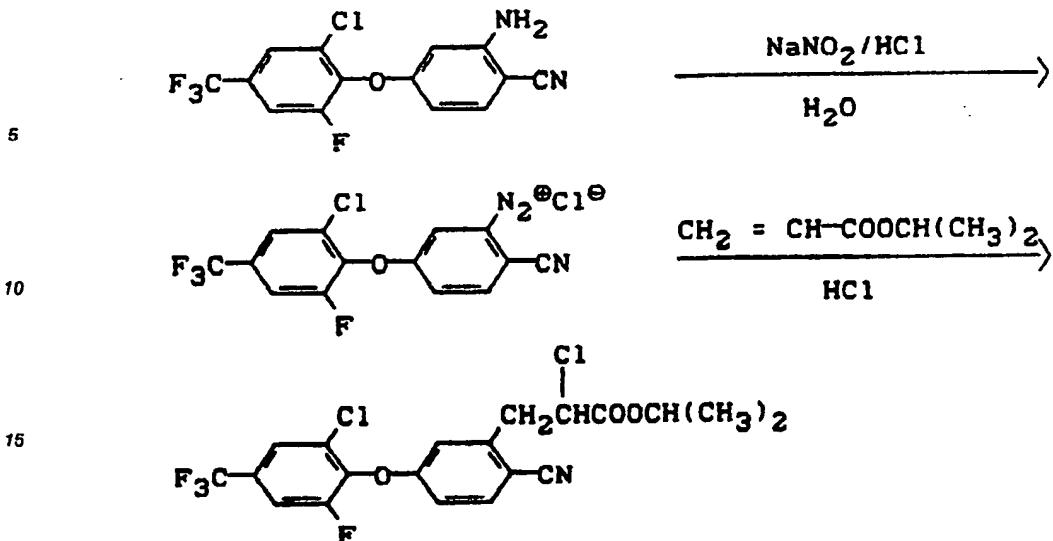
30 Verwendet man für das erfindungsgemäße Verfahren (c) beispielsweise 2-Amino-4-(2,3,6-Trichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril und Acrylsäurebutylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



45 Verwendet man für das erfindungsgemäße Verfahren (d) beispielsweise 2-Amino-4-(2-Chlor-6-fluor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril, Natriumnitrit und Salzsäure sowie anschließend Acrylsäure-isopropylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

50

55



40 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogen-benzol-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In Formel (II) haben R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ angegeben wurden und X steht vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

45 Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II) seien genannt:
3,4-Dichlor-benzotrifluorid, 3,4,5-Trichlor-benzotrifluorid, 3,4-Dichlor-5-fluor-benzotrifluorid, 2,3,4,5-Tetrachlor-benzotrifluorid, 3,5-Dichlor-2,4-difluor-benzotrifluorid und 3-Chlor-4,5-difluor-benzotrifluorid.

50 Die Verbindungen der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Chem. Soc. 1969, 211-217; ibid. 1971, FR-A 2 538 380 (Chem. Abstracts 102 (1985), 61914x); EP-A 180 057; US-P 4 388 472).

55 Das bei Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoff einzusetzennde 2-Amino-4-hydroxy-benzonitril der Formel (III) ist bereits bekannt (vgl. Synthesis 1985, 778 - 779).

55 Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (I) mit der Maßgabe, daß R⁶ für Amino steht, allgemein definiert. In diesem Fall haben die Reste R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Rahmen der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben wurden.

Beispiele für diese Verbindungen sind Tabelle 1 ($R^6:NH_2$) zu entnehmen. Diese Ausgangsstoffe sind erfindungsgemäße, neue Verbindungen; sie können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) hergestellt werden.

5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formeln (IV) und (V) allgemein definiert. In diesen Formeln haben R^9 und R^{10} vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^9 und R^{10} angegeben wurden und X^1 wie auch X^2 stehen vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere 10 für Chlor.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formeln (IV) und (V) seien genannt: Acetylchlorid, Propionylchlorid, Butyroylchlorid, Isobutyroylchlorid, Valeroylchlorid, Isovaleroylchlorid, Chloraacetylchlorid, Dichloracetylchlorid, Trichloracetylchlorid, 2-Chlorpropionylchlorid, 2-Brompropionylchlorid, Methoxyacetylchlorid, Ethoxyacetylchlorid, 2-Methoxypropionylchlorid, 2-Ethoxypropionylchlorid, Cyclopropancarbonsäurechlorid, Phenylacetylchlorid, Benzoylchlorid, 2-Fluor-, 4-Fluor-, 2-Chlor-, 4-Chlor-, 2-Brom-, 4-Brom-, 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 4-Ethyl-, 3-Methoxy-, 4-Methoxy- und 4-Ethoxybenzoylchlorid, Chlorameisensäure-methylester, -ethylester, -propylester und -butylester, Chlorameisensäurephenylester, Dimethylcarbamidsäurechlorid, Methan-, Ethan-, Propan-, Butan-, Chlormethan-, Trifluormethan-, 2-Chlor-ethan- und Perfluorbutan-sulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäurechlorid, 2-Chlor-, 3-Chlor-, 4-Chlor-, 20 2,4-Dichlor-, 2,5-Dichlor-, 2-Fluor-, 4-Fluor-, 2-Brom-, 4-Brom-, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2-Trifluormethyl-, 2-Methoxy-, 4-Methoxy-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 4-Trifluormethoxy-, 2-Dimethylaminosulfonyl-, 2-Methoxycarbonyl- und 4-Methoxycarbonylbenzolsulfonsäurechlorid.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) und (V) sind bekannte Verbindungen.

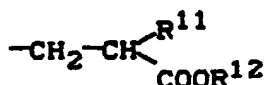
Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (c) und (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Acrylsäureester sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In Formel (VI) steht R^{12} vorzugsweise für C_1-C_6 -Alkyl, insbesondere für C_1-C_4 -Alkyl.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (VI) seien genannt:

Acrylsäure-methylester, -ethylester, -propylester und -butylester.

Die Verbindungen der Formel (VI) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

30 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (I) mit der Maßgabe, daß R^6 für die Gruppierung



steht, allgemein definiert. In diesem Fall haben die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^{12} vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Rahmen der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben wurden und R^{11} steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Beispiele für diese Verbindungen sind Tabelle 1 zu entnehmen. Diese Ausgangsstoffe sind erfindungsgemäße, neue Verbindungen; sie können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (d) hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenechlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-kohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Hiervon werden die aprotisch polaren Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, Acetonitril, Methylethylketon, Propionitril, Methylisobutylketon, Methylisopropylketon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylsulfoxid, besonders bevorzugt.

Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalime-

talhydroxide wie z. B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z. B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonate und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert-butylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispi lsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylamin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

5 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 200 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderter Druck zu arbeiten.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säure akzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) jeweils nach üblichen Methoden.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren (b) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie sie oben für das erfindungsgemäße Verfahren (a) angegeben sind.

25 Verfahren (b) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt. Als Säureakzeptoren kommen hierbei praktisch alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel in Frage, wie sie oben für das erfindungsgemäße Verfahren (a) angegeben sind.

30 Hiervon werden die oben genannten aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Amine, wie z. B. Pyridin und DABCO, besonders bevorzugt.

35 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderter Druck zu arbeiten.

45 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) nach üblichen Methoden.

50 Das erfindungsgemäße Verfahren (c) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie sie oben für das erfindungsgemäße Verfahren (a) angegeben sind. Hiervon werden die oben angegebenen aprotisch polaren Lösungsmittel besonders bevorzugt.

55 Verfahren (c) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt. Geeignete basische Katalysatoren sind hierbei Alkalimetall-hydroxide oder -alkoholate, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, -methylethylat, -ethylethylat oder -tert-butylethylat, Alkalimetallsalze von Carbonsäuren, wie z. B. Natrium- oder Kalium-acetat, sowie basische Stickstoffverbindungen, wie Diethylamin oder Piperidin.

60 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C.

65 Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderter Druck zu arbeiten.

70 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) nach üblichen Methoden.

75 Das erfindungsgemäße Verfahren (d) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wird unter Einsatz eines Hydrogenhalogenids (HX^3) durchgeführt. Als Beispiele hierfür seien Hydrogenfluorid, Hydro-

genchlorid, Hydrogenbromid und Hydrogeniodid genannt. Hydrogenchlorid und Hydrogenbromid werden vorzugsweise eingesetzt.

Verfahren (d) wird vorzugsweise unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Insbesondere geeignet sind Ether, wie z. B. Glycoldimethylether und Diglycoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone, wie z. B. Aceton und Methylethylketon, sowie Amide wie z. B. Dimethylformamid.

Verfahren (d) wird weiter vorzugsweise in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt. Als solche kommen insbesondere Kupfer und Kupferverbindungen, wie z. B. Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(I)-bromid, Kupfer(I)-iodid, Kupfer(II)-sulfat und Kupfer(II)-nitrat in Betracht.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +80 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und 60 °C.

Verfahren (d) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man je Mol Phenoxyphenylaminoverbindung der Formel (I) im allgemeinen zwischen 0,8 und 2,5 Mol, vorzugsweise zwischen 1,1 und 2,0 Mol, Natriumnitrit oder Kaliumnitrit, zwischen 2 und 50 Mol, vorzugsweise zwischen 5 und 25 Mol, Hydrogenhalogenid, und zwischen 1 und 3 Mol, vorzugsweise zwischen 1,5 und 2,5 Mol, Acrylsäure-Derivat der Formel (VI) ein.

Verfahren (d) kann unter den üblichen Bedingungen der "Meerwein-Arylierung" durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform von Verfahren (d) wird zunächst die Ausgangsverbindung der Formel (I) in einem Verdünnungsmittel, welches zumindest Wasser und ein Hydrogenhalogenid enthält, verrührt und unter Kühlen mit einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit oder Kaliumnitrit diazotiert. Dann wird das Acrylsäure-Derivat der Formel (VI) und gegebenenfalls der Katalysator zum Reaktionsgemisch gegeben. Wenn - gegebenenfalls nach leichtem Erwärmen - die Stickstoff-Entwicklung abgeklungen ist, kann nach üblichen Methoden aufgearbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wird unter Einsatz eines Dehalogenierungsmittels durchgeführt. Es können hierbei die üblichen zur Dehalogenierung geeigneten Substanzen, wie z. B. Tributylzinnhydrid, verwendet werden.

Verfahren (e) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren kommen hierbei als Radikalstarter gebräuchliche Substanzen, wie z. B. Azo-bis-isobutyronitril, in Betracht.

Verfahren (e) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, sowie Ether, wie Diethylether, Dipro pylether, Diisopropylether, Dibutylether, Diisobutylether, Glycoldimethylether, Diglycoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10 °C und 100 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuss zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (e) jeweils nach üblichen Methoden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:
Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca,

Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbriostylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum,

5 Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können 10 die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen, vor allem im Nachlauf-Verfahren.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe greifen in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf das Entwicklungsstadium der 20 Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in bestimmter gewünschter Weise beeinflussen.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung 25 spielt bei der mechanischen Beerpung der Baumwolle eine große Rolle ist aber auch in anderen Kulturen wie z.B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden, um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen herabzusetzen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubermittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-30 Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-35 erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie 40 Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy methylcellulose, natürliche und synthetische 55 pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organi-

sche Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (AMETHYDIONE) oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff 10 (METABENZTHIAZURON) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-(4H)-on (METAMITRON) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METRIBUZIN) zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage; ferner auch 2,4-Di chlorphenoxyessigsäure (2,4-D); 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB); 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure (2,4-DP); 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on2,2-dioxid (BENTAZON); 3,5-Dibrom-4-15 hydroxy-benzonitril (BROMOXYNIL); 2-Chlor-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-benzolsulfonamid (CHLORSULFURON); N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)-harnstoff (CHLORTOLURON); 2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäure, deren Methyl- oder deren Ethylester (DICLOFOP); 4-Amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (ETHIOZIN); 2-[4-(6-Chlor-2-benzoxazol-yl)-oxy]-phenoxy]-propansäure, deren Methyl- oder deren Ethylester (FENOXAPROP); [(4-Amino-3,5-20 dichlor-6-fluor-2-pyridinyl)-oxy]-essigsäure bzw. deren 1-Methylheptylester (FLUROXYPYR); N-Phosphonomethyl-glycin (GLYPHOSATE); Methyl-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-4(5)-methylbenzoat (IMAZAMETHABENZ); 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril (IOXYNIL); N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)-harnstoff (ISOPROTURON); (2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure (MCPA); (4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure (MCPP); N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid 25 (MEFENACET); 2-{{[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino}-sulfonyl]-benzoësäure oder deren Methylester (METSULFURON); N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN); 4-Ethylamino-2-t-butylamino-6-methylthio-s-triazin (TERBUTRYNE); 3-{{[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino}-sulfonyl]-thiophen-2-carbonsäure-methylester (THIAMETURON); Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

30 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, 35 Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

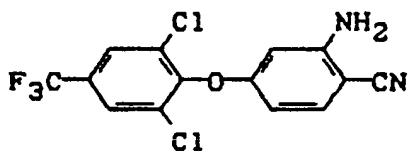
40 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandsmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

45

Herstellungsbeispiele:

50 Beispiel 1



[Verfahren (a)]

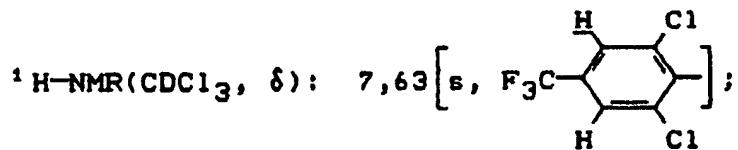
10

13,4 g (0,1 Mol) 2-Amino-4-hydroxy-benzonitril werden in 200 ml Dimethylsulfoxid vorgelegt und nach Zugabe von 4,0 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid wird das Gemisch 30 Minuten bei 50 °C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 24,9 g (0,1 Mol) 3,4,5-Trichlor-benzotrifluorid in 100 ml Dimethylsulfoxid bei 50 °C unter Rühren tropfenweise dazugegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden bei 50 °C und weitere 2 Stunden bei 90 °C gerührt, nach Abkühlen in 1 l Wasser gegossen und das Produkt mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

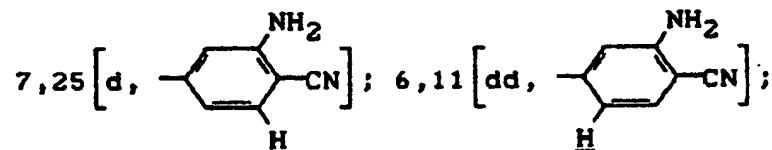
15 Man erhält 29,5 g (85 % der Theorie) 2-Amino-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril als amorphen Rückstand.

20

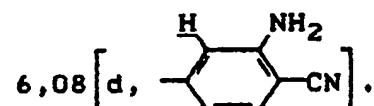
25



30



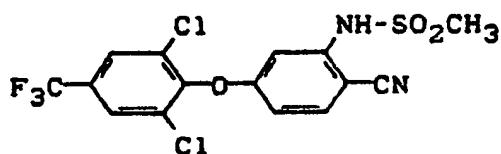
35



40

Beispiel 2

45



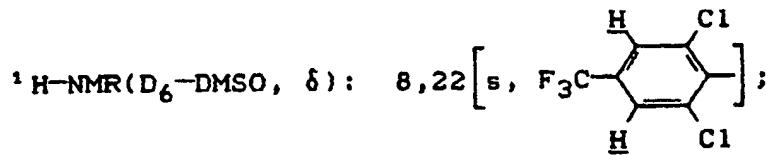
50

[Verfahren (b)]

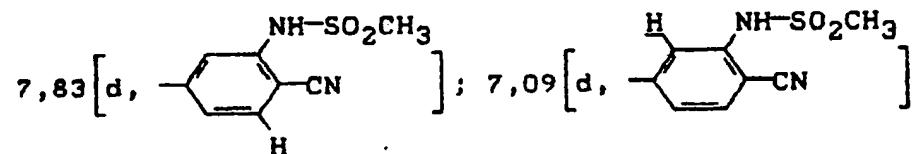
55 Eine Mischung aus 3,47g (0,01 Mol) 2-Amino-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril, 10 ml Methansulfonsäurechlorid und 1 g Pyridin wird 15 Stunden bei 60 °C gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung in 50 ml Wasser gegossen und das Produkt mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum

abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Hexan/Essigsäureethylester 4 : 1) gereinigt. Man erhält 2,2 g (52 % der Theorie) 2-Methylsulfonylamino-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril als amorphes Produkt.

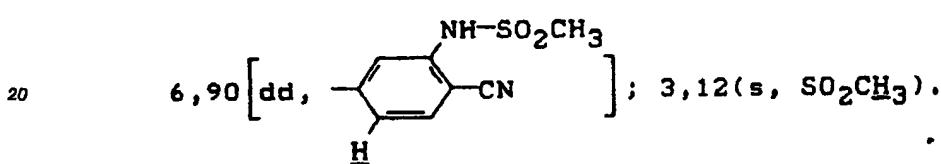
5



10



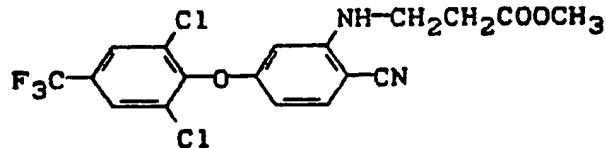
15



25

Beispiel 3

30



35

[Verfahren (c)]

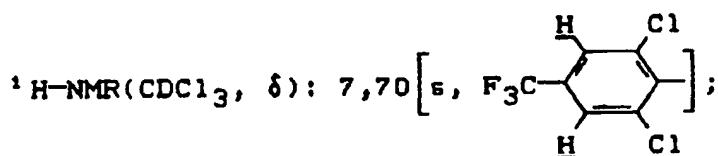
40

Eine Mischung aus 4,16 g (0,012 Mol) 2-Amino-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril, 0,3 g Natriumacetat, 1,03 g (0,012 Mol) Acrylsäuremethylester und 100 ml Dimethylsulfoxid wird 8 Stunden bei 100 °C gerührt und dann in 300 ml Wasser gegossen. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Ether/Petrolether 1 : 2) gereinigt. Man erhält 0,62 g (12 % der Theorie) 2-(2-Methoxycarbonylethylamino)-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril als amorphes Produkt.

50

55

5



10

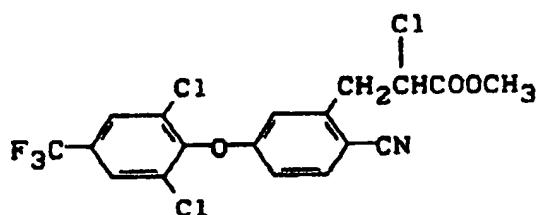
3,72(s, COOCH_3); 3,50(q, $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$);
 2,68(t, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$).

15

Beispiel 4

20

25



[Verfahren (d)]

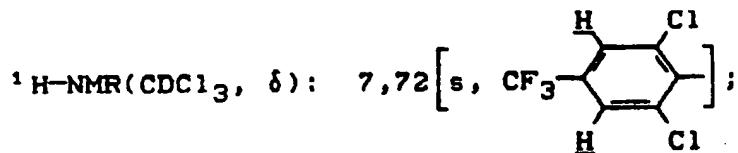
30

Zu 6,9 g (0,02 Mol) 2-Amino-4-(2,6-dichloro-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril in 200 ml Aceton gibt man 50 ml 18%ige Salzsäure und anschließend tropfenweise unter Rühren und Kühlen auf 0 °C bis 5 °C eine Lösung von 2,0 g (0,03 Mol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei 0 °C bis 5 °C gerührt und anschließend werden 8,6 g (0,1 Mol) Acrylsäuremethylester und eine Lösung von 2 g (0,02 Mol) Kupfer(I)-chlorid in 5 ml konzentrierter Salzsäure dazugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 5 °C wird mit 200 ml Wasser verdünnt, das Produkt mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigsäureethylester 4 : 1) gereinigt.

35

Man erhält 3,8 g (42 % der Theorie) 2-(2-Chloro-2-methoxycarbonyl-ethyl)-4-(2,6-dichloro-4-trifluormethylphenoxy)-benzonitril als amorphes Produkt.

45



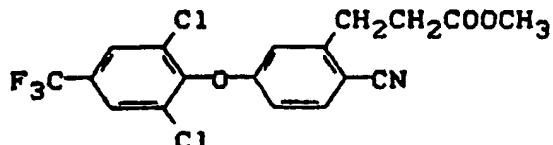
50

4,58(X von ABX-Signal, $-\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$);

55

3,80(s, COOCH_3); 3,45(AB von ABX-Signal, $-\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$).

Beispiel 5



10

[Verfahren (e)]

15 3,0 g (0,0069 Mol) 2-(2-Chlor-2-methoxycarbonylethyl)-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzonitril werden in 50 ml Toluol gelöst und 2,0 g (0,0069 Mol) Tributylzinnhydrid werden dazu gegeben. Nach Zugabe von 0,5 g Azo-bis-isobutyronitril wird das Reaktionsgemisch 10 Stunden bei 60 °C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Methylchlorid) gereinigt.

Man erhält 1,3 g (43 % der Theorie) 2-(2-Methoxycarbonyl-ethyl)-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxyl)-benzonitril als amorphes Produkt.

25 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 7,61 [m, CF_3 -];

30 7,43 [dd, -  CH₂CH₂COOCH₃];

35
 6,87 [d, ];

40

45 6,79 [dd, ];

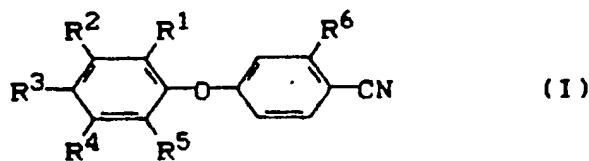
50

3,67(s, COOCH_3); 3,15(t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$);
2,74(t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$).

55

Analog zu den Beispielen 1 bis 5 und entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsmäßigen Verfahren können die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

5



10

Tabelle 2: Herstellungsbeispiele für die Verbindungen
der Formel (I)

15

	Beisp.-						Schmelz- punkt (°C)	
	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	
	6	C1	H	CF ₃	H	H	NH ₂	
20	7	C1	H	CF ₃	H	F	NH ₂	63
	8	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO-NH- 	105
25	9	C1	H	CF ₃	H	C1	-N(COCH ₃) ₂	
	10	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO- 	145
30	11	C1	H	CF ₃	H	C1	-NHCOCH ₃	
	12	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO-NH- 	255
35	13	C1	H	CF ₃	H	C1	-NH-CO-NH-  -OC ₂ H ₅	237

35

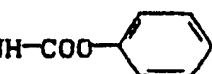
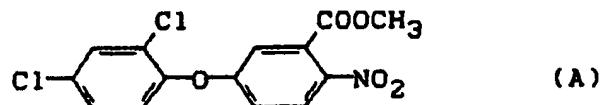
40

45

50

55

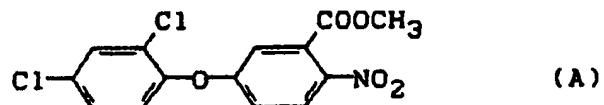
Tabelle 2 - Fortsetzung

Nr.	Beisp.-						Schmelz- punkt (°C)
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	
14	Cl	H	CF ₃	H	Cl	-NH-COO-	
15	Cl	H	CF ₃	H	Cl	-NH-CO-N(CH ₃) ₂	103
16	Cl	H	CF ₃	H	Cl	-NH-CO-CH(CH ₃) ₂	
17	Cl	H	CF ₃	H	Cl	-NH-CO-C ₂ H ₅	159
18	Cl	H	CF ₃	H	Cl	-NH-CO-C(CH ₃) ₃	
19	Cl	H	CF ₃	H	Cl	-NH-CO-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	175
20	Cl	H	CF ₃	H	Cl	-CH ₂ Cl	

25

Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen wird die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichsstoff herangezogen:

**3-(2,4-Dichlor-phenoxy)-6-nitrobenzoesäure-methylester**

40 (bekannt aus US-PS 36 52 645 und US-PS 3 776 715).

45 Beispiel A**Post-emergence-Test**

50 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßig in Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

55 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen boniert in % Schädigung im

Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

5 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (2) und (4) erheblich stärkere Wirkung als die bekannte Verbindung (A) gegen Unkräuter, wie z. B. Ipomoea, Sida, Sinapis und Viola.

10 Beispiel B

Entlaubung und Austrocknung der Blätter bei Baumwolle

15 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

20 Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des 5. Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnäß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 1 Woche werden der Blattfall und das Austrocknen der Blätter im Vergleich zu den Kontrollpflanzen bonitiert.

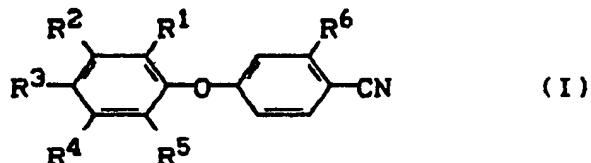
In diesem Test zeigen beispielsweise die Wirkstoffe gemäß den Herstellungsbeispielen (3) und (4) ein sehr starkes Austrocknen der Blätter und sehr starken Blattfall.

25

Ansprüche

1. Substituierte Phenoxybenzonitril-Derivate der Formel (I).

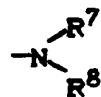
30



in welcher

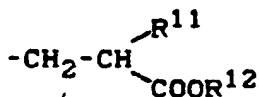
40 R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder Trifluormethyl steht,
 R² für Wasserstoff oder Halogen steht,
 R³ für Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylsulfonyl steht,
 R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht,
 R⁵ für Wasserstoff oder Halogen steht und
 45 R⁶ für die Gruppierungen

50



oder

55



5

steht, worin

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkoxy carbonyl-ethyl, die Gruppierung -CO-R⁹ oder die Gruppierung -SO₂-R¹⁰ stehen, wobei

10 R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Furyl, Thienyl, Alkoxy, Phenoxy, Alkythio, Phenylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Cycloalkylamino oder Phenylamino steht und

R¹⁰ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Phenyl, Naphthyl, Pyridyl oder Thienyl steht,

R¹¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und

15 R¹² für Alkyl steht.

2. Substituierte Phenoxybenzonitril-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder Trifluormethyl steht,

R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

R³ für Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylsulfonyl steht,

20 R⁴ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

R⁵ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht und

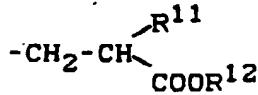
R⁶ für die Gruppierungen

25



30 oder

35



steht, worin

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl-ethyl, die Gruppierung -CO-R⁹ oder die Gruppierung -SO₂-R¹⁰ stehen, wobei

40 R⁹ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, für C₂-C₄-Alkinyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-

45 C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für Naphthyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyl, Furyl oder Thienyl, für C₁-C₆-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₆-Alkythio, Phenylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₂)-alkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy

50 und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenylamino steht und

R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkythio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₂)-alkylaminosulfonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy carbonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Chlor und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes

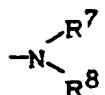
55 Naphthyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

R¹¹ für Wasserstoff, Chlor oder Brom steht und

R¹² für C₁-C₆-Alkyl steht.

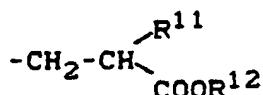
3. Substituierte Phenoxybenzonitril-Derivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 R¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,
 R² für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,
 R³ für Trifluormethyl steht,
 5 R⁴ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,
 R⁵ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,
 R⁶ für die Gruppierungen

10



15 oder

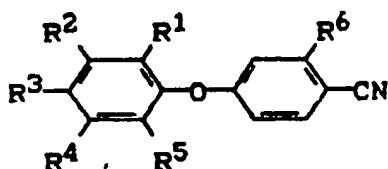
20



steht, worin
 R⁷ für Wasserstoff oder Acetyl steht und
 R⁸ für Wasserstoff, Methoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylethyl, die Gruppierung -CO-R⁹ oder die Gruppierung -SO₂-R¹⁰ steht, wobei
 25 R⁹ für gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für Cyclopropyl, für Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy und/oder Ethoxy substituiertes Phenyl, für C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Ethoxy substituiertes Phenylamino steht und
 30 R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethoxy, Dimethylaminosulfonyl und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl steht,
 R¹¹ für Wasserstoff, Chlor oder Brom steht und
 35 R¹² für C₁-C₄-Alkyl steht.

4. Verfahren zur Herstellung von substituierten Phenoxybenzonitril-Derivaten der Formel (I),

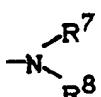
40



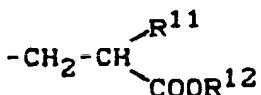
45

in welcher
 R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder Trifluormethyl steht,
 R² für Wasserstoff oder Halogen steht,
 R³ für Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylsulfonyl steht,
 50 R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht,
 R⁵ für Wasserstoff oder Halogen steht und
 R⁶ für die Gruppierungen

55



oder

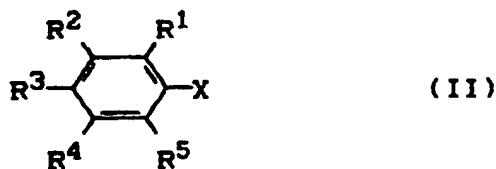


steht, worin

10 R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkoxyacarbonylethyl, die Gruppierung $-\text{CO-R}^9$ oder die Gruppierung $-\text{SO}_2\text{R}^{10}$ stehen, wobei
 R^9 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Furyl, Thienyl, Alkoxy, Phenoxy, Alkylthio, Phenylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Cycloalkylamino oder Phenylamino steht und
 R^{10} für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Phenyl, Naphthyl, Pyridyl oder Thienyl steht,

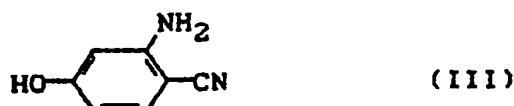
15 R^{11} für Wasserstoff oder Halogen steht und
 R^{12} für Alkyl steht,
dadurch gekennzeichnet, daß man
(a) für den Fall, daß in Formel (I) R^6 für Amino steht und $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 Halogen-benzol-Derivate der allgemeinen Formel (II)



30

in welcher
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 X für Halogen steht,
mit 2-Amino-4-hydroxy-benzonitril der Formel (III)



40

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder daß man
(b) für den Fall, daß in Formel (I) R^6 für die Gruppierung

45



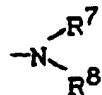
50

steht, worin R^7 und/oder R^8 für die Gruppierung $-\text{CO-R}^9$ oder die Gruppierung $-\text{SO}_2\text{R}^{10}$ stehen, und $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^9$ und R^{10} die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher R^6 für Amino steht und $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)
 $\text{X}'\text{-CO-R}^9$ (IV)
in w Ichter

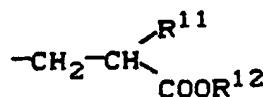
R⁹ die oben angegebene Bedeutung hat und
X¹ für Halogen steht,
oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V)
X²-SO₂-R¹⁰ (V)

5 in welcher
R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung hat und
X² für Halogen steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder daß man

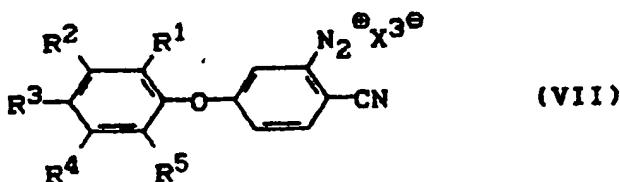
10 (c) für den Fall, daß in Formel (I) R⁶ für die Gruppierung



15 steht, worin R⁷ und/oder R⁸ für Alkoxy carbonyl ethyl stehen, und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher R⁶ für Amino steht und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
20 mit Acrylsäureestern der Formel (VI)
CH₂=CH-COOR¹² (VI)
in welcher
R¹² für Alkyl steht,
25 gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder daß man
d) für den Fall, daß in Formel (I) R⁶ für die Gruppierung



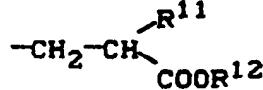
30 steht, worin R¹¹ für Halogen steht und R¹² für Alkyl steht sowie R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher R⁶ für Amino steht und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Natriumnitrit oder Kaliumnitrit und mit einem Hydrogenhalogenid (HX³) in Gegenwart von Wasser und
gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels umsetzt und die hierbei gebildeten Diazo-
40 niumsalze der allgemeinen Formel (VII)



45 50 in welcher
R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und
X³ für Halogen steht,
mit Acrylsäureestern der Formel (VI)
CH₂=CH-COOR¹² (VI)
55 in welcher
R¹² für Alkyl steht,
in Gegenwart von Hydrogenhalogeniden (HX³), gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren und g ge-

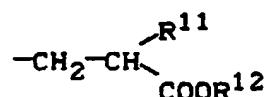
ben nfalls in Gegenwart von Wasser und dem gegebenenfalls bei der Erzeugung der Verbindungen der Formel (VII) verwendeten organischen Lösungsmittel umsetzt, oder daß man
(e) für den Fall, daß in Formel (I) R⁶ für die Gruppierung

5



¹⁰ steht, worin R¹¹ für Wasserstoff steht und R¹² für Alkyl steht sowie R¹, R², R³, R⁴, und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher
R⁶ für die Gruppierung

15



20

steht, worin R¹¹ für Halogen steht und R¹² für Alkyl steht sowie R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit einem Dehalogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

²⁵ 5. Herbizide und pflanzenwuchsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Phenoxybenzonitril-Derivat der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Phenoxybenzonitril-Derivate der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 auf die Unkräuter bzw. Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

³⁰ 7. Verwendung von substituierten Phenoxybenzonitril-Derivaten der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Bekämpfung von Unkräutern und/oder als Pflanzenwachstumsregulatoren.

8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden und/oder pflanzenwuchsregulierenden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Phenoxybenzonitril-Derivate der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

35

40

45

50

55



EP 90100701.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
X	<u>EP - A2 - 0 034 402</u> (ICI) * Ansprüche * --	1, 4	C 07 C 255/54 C 07 C 255/59 C 07 C 253/00 A 01 N 37/34 A 01 N 37/38
A	<u>US - A - 4 526 608</u> (S.-F.LEE) * Ansprüche * --	1, 5-8	
A	<u>EP - A2 - 0 166 186</u> (BAYER) * Ansprüche * ----	1, 4-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
			C 07 C 253/00 C 07 C 255/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenart WIEN	Abschlußdatum der Recherche 06-04-1990	Prüfer HOFBAUER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angerührtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angerührtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	